

# MULTIPLE-WAVELENGTH SPECTROPHOTOMETER

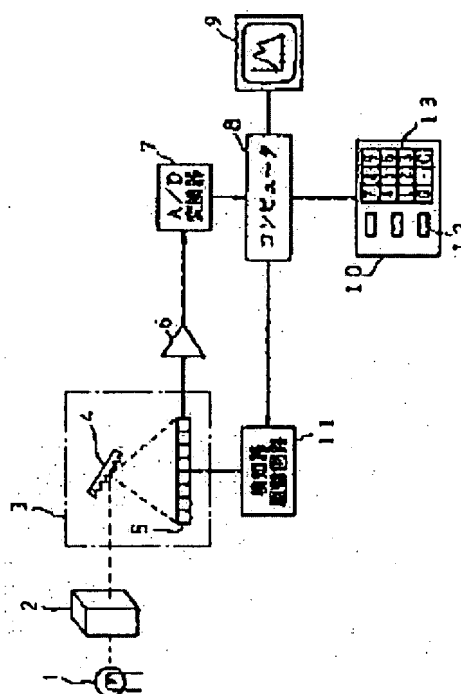
Veröffentlichungsnummer JP3200024  
 Veröffentlichungsdatum: 1991-09-02  
 Erfinder: MATSUI SHIGERU  
 Anmelder: HITACHI LTD  
 Klassifikation:  
 - Internationale: G01J3/36; G01J3/30; (IPC1-7): G01J3/36  
 - Europäische:  
 Anmeldenummer: JP19890340681 19891228  
 Prioritätsnummer(n): JP19890340681 19891228

Datenfehler hier melden

## Zusammenfassung von JP3200024

**PURPOSE:** To excellently measure a signal-to-noise ratio by providing an operating means capable of automatically optimizing the exposure time of a one-dimensional photodiode array detector in accordance with the state of a sample to be measured.

**CONSTITUTION:** A luminous flux emitted from a light source 1 is injected into a sample 2, and spectrally absorbed therein. The luminous flux passed through the sample 2 is induced into a grating spectrograph 3 and diffracted 4, and the diffracted light is detected by a one-dimensional photodiode array detector 5. The signal of each channel detected by the detector 5 with an appropriate exposure time determined by the electronic scanning speed is successively taken out, amplified 6, A/D converted 7 and then inputted to a computer 8. The signal is processed by the computer 8 to which the output signal array of the detectors 5 is inputted, and the output signal array is indicated on an indicator 9 as the spectrum with the channel number as the abscissa and the signal strength as the ordinate.



Daten sind von der esp@cenet Datenbank verfügbar - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-200024

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 01 J 3/36

識別記号 庁内整理番号  
8707-2G

⑭ 公開 平成3年(1991)9月2日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑮ 発明の名称 多波長分光光度計

⑯ 特 願 平1-340681

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 松 井 繁 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場  
内

⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑳ 代 理 人 弁理士 春日 譲

明 細 書

1. 発明の名称

多波長分光光度計

2. 特許請求の範囲

(1) 光検出部に一次元フォトダイオードアレイ検知器を含む多波長分光光度計において、前記一次元フォトダイオードアレイ検知器の露光時間を、測定される試料の状態に合わせて自動的に最適化する信号処理・制御手段と、前記信号処理・制御手段による前記最適化動作を指令する操作手段を設けたことを特徴とする多波長分光光度計。

(2) 光検出部に、イメージ増強管を組み込んだ一次元フォトダイオードアレイ検知器を用いた多波長分光光度計において、前記イメージ増強管の印加電圧と一次元フォトダイオードアレイ検知器の露光時間のそれぞれを、測定される試料の状態に合わせて自動的に最適化する信号処理・制御手段と、前記信号処理・制御手段による前記最適化動作を指令する操作手段を設けたことを特徴とする多波長分光光度計。

(3) 請求項2記載の多波長分光光度計において、前記印加電圧の最適化を前記露光時間の最適化よりも優先したことを特徴とする多波長分光光度計。

(4) 請求項1～3のいずれかに記載の多波長分光光度計において、使用される分光器が回折格子分光器であることを特徴とする多波長分光光度計。

(5) 請求項1～3のいずれかに記載の多波長分光光度計において、使用される分光器が干渉分光器であることを特徴とする多波長分光光度計。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多波長分光光度計に関し、特に試料の分光特性を短時間で測定するのに好適な一次元フォトダイオードアレイ検知器を備え、且つ当該検知器の最適動作条件を試料の状態に合わせて自動的に設定する機構を備えた多波長分光光度計に関するものである。

(従来の技術)

一次元フォトダイオードアレイ検知器、更にイメージ増強管を組み込んで構成された一次元フ

トダイオードアレイ検知器などは、所定の露光時間の間に発生する出力電気信号を蓄積し、露光時間終了後に逐次まとめて読み出す機構を有するように構成されている。かかる一次元フォトダイオードアレイ検知器を使用した従来の多波長分光光度計では、前記露光時間は一定値に固定されているか、又は複数の段階で設定された露光時間から任意に1つの露光時間を選択できるように構成されているか、又は露光時間を数値で任意に直接指定できるように構成されていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

多波長分光光度計の性能及び操作性の観点からみると、露光時間が一定に設定された多波長分光光度計や、露光時間についていくつかの値を任意に選択できる多波長分光光度計よりも、適切な露光時間を直接に指定することができるように構成された多波長分光光度計の方が望ましい。しかしながら、このような露光時間を直接指定できる従来の多波長分光光度計であっても、一次元フォトダイオードアレイ検知器のみを用いる場合には、

に前記一次元フォトダイオードアレイ検知器の最適動作条件を設定することができ、常に良好な信号対雑音比で測定することができる多波長分光光度計を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明に係る第1の多波長分光光度計は、光検出部に一次元フォトダイオードアレイ検知器を含む多波長分光光度計であって、一次元フォトダイオードアレイ検知器の露光時間を、測定される試料の状態に合せて自動的に最適化する信号処理・制御手段と、この信号処理・制御手段による最適化動作を指令する操作手段を設けるように構成される。

本発明に係る第2の多波長分光光度計は、光検出部に、イメージ増強管を組み込んだ一次元フォトダイオードアレイ検知器を用いた多波長分光光度計であって、イメージ増強管の印加電圧と一次元フォトダイオードアレイ検知器の露光時間のそれぞれを、測定される試料の状態に合せて自動的に最適化する信号処理・制御手段と、この信号処

理・制御手段による最適化動作を指令する操作手段を設けるように構成される。

フォトダイオードアレイの露光時間を、またイメージ増強管を組み込んで構成される一次元フォトダイオードアレイ検知器を用いる場合にはフォトダイオードアレイの露光時間とイメージ増強管の増幅度を変えることのできる印加電圧を、それぞれ直接、数値で指定することしかできず、測定しようとする試料の状態及び最適化条件を考慮することにより上記の各調整要素を最適に選択することについては何等の配慮がなされていなかった。更に露光時間を直接指定できる従来の多波長分光光度計では、測定者は、出力信号量を逐一確認して試行錯誤を繰返しながらか最適条件を見出さなければならず、調整のために時間を要し、また測定者による手動調整であるため最終的に最適な信号対雑音比を得ることができないという問題があった。

本発明の目的は、一次元フォトダイオードアレイ検知器又はイメージ増強管が組み込まれた前記検知器を用いた多波長分光光度計において、簡単な操作により短時間で自動的に、被測定試料ごと

に前記一次元フォトダイオードアレイ検知器の最適動作条件を設定することができ、常に良好な信号対雑音比で測定することができる多波長分光光度計を提供することにある。

〔作用〕

本発明に係る第3の多波長分光光度計は、前記第2の構成において、前記印加電圧の最適化を前記露光時間の最適化よりも優先するように構成される

本発明に係る前記の各多波長分光光度計では、分光器として、回折格子分光器又は干渉分光器のいずれかが使用されることを特徴とする。

〔作用〕

本発明による前記第1の多波長分光光度計では、測定しようとする試料を所定の箇所に設置し、本来の測定の前に、例えば操作パネルに備えられた操作手段を例えばワンタッチ操作するだけで自動的に露光時間が最適に調整され、被測定試料に合せて最適な信号対雑音比を得ることができる。

本発明による前記第2及び第3の多波長分光光度計では、測定しようとする試料を所定の箇所に設置し、本来の測定の前に、例えば操作パネルに備えられた操作手段を例えばワンタッチ操作する

だけで自動的に印加電圧又は露光時間の少なくともいずれか一方が最適に調整され、被測定試料に合せて最適な信号対雑音比を得ることができる。

本発明に係る各多波長分光光度計では、分光器としては、回折格子分光器と干渉分光器のいずれかを使用することができる。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

まず、本発明による多波長分光光度計の自動最適条件設定の考え方について説明する。

まず第1の考え方について説明する。多数のシリコンフォトダイオードを1列に並べて構成される一次元フォトダイオードアレイ検知器では、信号対雑音比  $S/N$  は一般に式(1)に示すように出力信号量  $S$  に比例する。

$$S/N \propto S \quad \dots\dots (1)$$

一次元フォトダイオードアレイ検知器では各チャンネルのための複数のシリコンフォトダイオードを有し、これらのシリコンフォトダイオードの

それぞれに対し並列に容量が設けられており、一定の露光時間の間に各シリコンフォトダイオードで発生した信号をそれぞれの容量に蓄えて積分した後、順次に読み出すように構成されている。従って、フォトダイオードアレイ検知器の出力信号量  $S$  は式(2)に示すように検知器に入射する光量  $I$  とその露光時間  $t$  との積に比例する。

$$S \propto I \cdot t \quad \dots\dots (2)$$

入射光量が一定である場合には式(1)、(2)より信号対雑音比は露光時間に比例することが分かる。ただし、信号の積分値が前記の並列容量の値を越えると出力信号は飽和するので、露光時間は並列容量を飽和させない範囲で設定される必要がある。

一方、従来一次元フォトダイオードアレイ検知器を用いた多波長分光光度計では、信号対雑音比を向上させるため、前記検知器に対する露光と読出しを複数行い、各チャンネルごとに複数回の出力信号量を積算平均を行って結果とすることが一般に行われる。この場合には信号対雑音比は式

(3)に示す如く繰返し回数  $n$  の平方根に比例して向上する。

$$S/N \propto I \cdot t \cdot n^{1/2} \quad \dots\dots (3)$$

式(3)から明らかなように、信号対雑音比の向上の度合いは露光時間  $t$  については1乗、繰返し回数  $n$  については  $1/2$  乗に比例することから、一定の測定時間の中では露光時間を優先して設定すべきことが分かる。

次に第2の考え方について説明する。蛍光スペクトルの測定などの微弱光分析の場合には、マイクロチャンネルプレートの電子増倍機能を利用して構成されたイメージ増強管を一次元フォトダイオードアレイ検知器の全面に取付け、このイメージ増強管で検出対象である光像強度分布を増幅した後、一次元フォトダイオードアレイ検知器で検出する方式が用いられることがある。この検知器の場合には、信号及び信号対雑音比は入射光強度  $I$ 、イメージ増強管の増幅度  $G$ 、一次元フォトダイオードアレイ検知器の露光時間  $t$ 、繰返し積算回数  $n$  に対して式(4)、(5)の関係にあるこ

とが知られている。

$$S \propto I \cdot G \cdot t \quad \dots\dots (4)$$

$$S/N \propto (I \cdot G \cdot t \cdot n)^{1/2} \quad \dots\dots (5)$$

入射光量と測定時間が一定であるときには、出力信号が飽和しない範囲ではイメージ増強管の増幅度が高いほど信号対雑音比が向上するため、露光時間を最少限に設定し、出力信号が飽和しない範囲内で且つイメージ増強管の許容範囲内において最大限の増幅度をかけることが良い。なお、イメージ増強管の増幅度は印加電圧によって変化させることができ、印加電圧の増加に伴って増幅度は増加する。露光時間と繰返し回数の、全体の測定時間と信号対雑音比に与える寄与は同等である。しかし、A/D変換器における量子化誤差を考慮した場合、イメージ増強管に許容範囲最大限の増幅度をかけても出力信号量が飽和するまでに余裕があるときには、露光時間を増加し、延長する方が望ましい。

次に前記考え方に基づく本発明の実施例を説明する。第1図及び第2図は前記第1の考え方に対

応する第1実施例を示す図である。

第1図は回折格子分光器と一次元フォトダイオードアレイ検知器を組合せた多波長分光光度計の構成を示す。光源1から出た光束は試料2に入射され、ここで試料による分光吸収を受ける。試料2を通過した光束は回折格子分光器3に誘導され、回折格子4に入射する。回折格子4は入射した光束を波長ごとに異なる方向へ回折し、この回折光を一次元フォトダイオードアレイ検知器5によって検出する。この検知器5がその電子的スキャン速度で定まる適当な露光時間で検出した各チャンネルの信号は所定の順序で順次に取り出され、増幅器6で所要のレベルに増幅され、その後A/D変換器7によってデジタル信号に変換された後、コンピュータ8に入力される。一次元フォトダイオードアレイ検知器5の複数のチャンネルはそれぞれ連続して変化する波長に対応している。かかる検知器5の出力信号列を入力したコンピュータ8は信号処理を行い、当該出力信号列を、表示装置9において横軸にチャンネル番号を取り、縦軸

に信号強度を取ることで分光スペクトルとして表示する。

またコンピュータ8は操作キーパネル10を備えており、使用者はこの操作キーパネル10に設けられたキースイッチを操作することにより、コンピュータ8に対し測定開始の指示や測定に係わる装置の動作条件の設定等の指令を与えることができる。動作条件の設定の中には一次元フォトダイオードアレイ検知器5の露光時間の設定が含まれている。コンピュータ8は、この設定された露光時間の値に従って、検知器駆動回路11を介して一次元フォトダイオードアレイ検知器5の前記電子的スキャン速度を制御し、設定された露光時間の間、検知器5に入射している光の測定を行わせる。上記露光時間の設定は、使用者が操作キーパネル10に設けられた最適条件設定用キー12を操作することにより現在装着されている試料2に対する最適値をコンピュータ8に探させ、自動的に設定させるように構成される。

次に、最適条件設定用キー12の操作に基づい

て、コンピュータ8が自動的に最適な露光時間を探し設定する方法に関し、コンピュータ8が実行する最適条件設定制御のフローを第2図に基づき説明する。このフローチャートによれば、先ず最初に露光時間について適当に初期値が設定され(ステップ21)、この初期値を検知器駆動回路11に与え、一次元フォトダイオードアレイ検知器5の電子的スキャン速度を設定し測定を行う(ステップ22)。フォトダイオードアレイ検知器の各チャンネルの出力信号を読し出し、それらの出力信号の中から最大値を探し出す(ステップ23)。探し出した最大値を最適範囲と比較する(ステップ24)。この最適範囲は前述した通り並列容量を飽和させない範囲で決まるものである。ステップ24の比較判断において、最大値が小さいと判断されたときには露光時間が所定量増加され(ステップ25)、その後ステップ22に戻って再び測定を行う。また最大値が大きいと判断されたときには露光時間が所定量減少され(ステップ26)、その後ステップ22に戻って再び測定

を行う。上記ステップ22、23、24、25又は26を反復し、得られた最大値が最適になったとき、適合と判断され、ステップ27で最適値が設定される。以上のように本実施例では、前記第1の考え方に従い試料2を用いて露光時間を調整することにより出力信号の最適化を達成する。

前記実施例によれば、最適条件設定用キー12を押圧操作するだけで最適露光時間を自動的に設定することができ、簡単な操作で、常に信号雑音比が良好な分光スペクトルを得ることができると共に、被測定試料に応じた最適な条件の選択を行い良好な信号対雑音比を得ることができる。

なお前記実施例において、操作キーパネル10に設けられた数値キー13を操作しすることにより露光時間を直接に数値にて設定することもできる。分光器として干渉分光器を用いることもできる。

第3図と第4図は前記第2の考え方に対応する本発明の第2実施例を示す。第3図は干渉分光器と、イメージ増強管を組み込んだ一次元フォトダ

イオードアレイ検知器とを組み合わせた多波長分光光度計を示す。第3図において第1図で示された要素と同一の要素には同一の符号を付している。光源1から出た光束は試料2に入射され、試料2による分光吸収を受ける。試料2を通過した光束は干渉分光器31に誘導される。干渉分光器31は、例えば平行に偏光子32と検光子33を配置し、これらの偏光子32と検光子33との間に配置されたウォラストンプリズム34の複屈折性によって入射光を2つに分割し、そして結合レンズ35により再結合させることによって、イメージ増強管を組み込んでなる一次元フォトダイオードアレイ検知器36の受光面に干渉縞を形成させる。この一次元フォトダイオードアレイ検知器36はイメージ増強管部37と一次元フォトダイオードアレイ検知部38とから構成される。検知器36の出力電気信号は増幅器6によって増幅され、A/D変換器7によってデジタル信号に変換された後、コンピュータ8に読込まれる。コンピュータ8は入力した出力信号列をフーリエ変換し、

る(ステップ41)。この条件の下で第1回目の測定を行う(ステップ42)。この測定によって一次元フォトダイオードアレイ検知部38の各チャンネルの出力信号がコンピュータ8に読込まれ、その読込まれた出力信号の中から最大値が探し出される(ステップ43)。次の判断ステップ44では最大値を最適範囲と比較する。この最適範囲の意味は前記第1実施例におけるステップ24の場合と同じである。露光時間と印加電圧はステップ41において最初は最小の値に設定されているため、通常、最大値は最適範囲よりも小さい。この場合には現在の印加電圧と最大許容電圧と比較し(ステップ45)、小さい場合には印加電圧を増加する(ステップ46)。このように増加した印加電圧を用いて測定を行い、上記ステップ42、43、44、45、46を繰返す。この状態で最大値がステップ45で適合と判断されたときには、ステップ48に移行して設定された露光時間と印加電圧を最適値として決定する。しかし、印加電圧を最大許容値に設定しても、未だ

これによって分光スペクトルを得、表示装置9に表示する。操作キーパネル10の機能については前記実施例の場合と基本的には同じであるが、この実施例の場合には、設定できる動作条件としてイメージ増強管部37の印加電圧と一次元フォトダイオードアレイ検知部38の露光時間が含まれる。コンピュータ8は、印加電圧の設定値に従い高圧電源39の出力電圧を制御し、これによりイメージ増強管部37に設定された印加電圧を与え、また露光時間の設定値に従い前記第1実施例の場合と同様に検知器駆動回路11を介して一次元フォトダイオードアレイ検知部38を電子的スキャン速度を制御し、設定された露光時間の間、この検知器36に入射される光の測定を行わせる。

次に最適条件設定用キー12'を押すことにより現在装着されている試料2に対する最適値を自動的に探し、設定するコンピュータ8の処理動作を第4図に基づいて説明する。この処理動作は前記第2の考え方に基づく。

先ず最初に露光時間と印加電圧を最小に設定す

出力信号の最大値が最適範囲を満足しない場合にはステップ47に移行して露光時間を所定量増加する。この状態でステップ42、43、45、47を繰返し、最大値が最適範囲に対し適合するように制御する。

上記実施例によれば、第1実施例と同様に、最適条件設定用キー12'を押圧操作するだけで最適印加電圧と最適露光時間を自動的に設定することができ、簡単な操作で、常に信号雑音比が良好な分光スペクトルを得ることができ、更に被測定試料に合せた良好な信号対雑音比を得ることができる。

なお前記実施例において、操作キーパネル10に設けられた数値キー13を操作しすることにより印加電圧及び露光時間を直接に数値にて設定することもできる。分光器として回折格子分光器を用いることもできる。

また前記各実施例では一次元フォトダイオードアレイ検知器について説明したが、本発明は1つの軸が波長軸である二次元フォトダイオードアレ

イ検知器にも拡大して適用することができる。

(発明の効果)

以上の説明で明らかなように、本発明によれば、多波長分光光度計の一次元フォトダイオードアレイ検知器の信号対雑音比の最適化を自動的に行える装置構成を実現したため、簡単操作で短時間に、通常の一次元フォトダイオードアレイ検知器を備えた多波長分光光度計では露光時間の最適値を、またイメージ増強管が組み込まれた一次元フォトダイオードアレイ検知器を備えた多波長分光光度計では印加電圧と露光時間の最適値をそれぞれ設定することができ、且つ被測定試料ごとに本来の測定の前予備測定によって自動的に信号対雑音比を良好に調整することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例を示す装置構成図、第2図は本発明の第2実施例を示す装置構成図、第3図は第1実施例による自動調整の工程を示すフローチャート、第4図は第2実施例による自動調整の工程を示すフローチャートである。

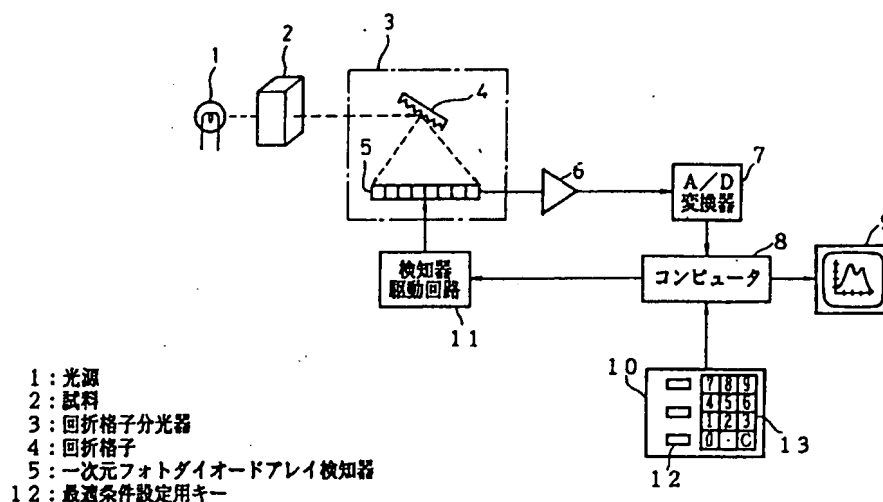
(符号の説明)

- 1 . . . . . 光源
- 2 . . . . . 試料
- 3 . . . . . 回折格子分光器
- 4 . . . . . 回折格子
- 5 . . . . . 一次元フォトダイオードアレイ検知器
- 8 . . . . . コンピュータ
- 10 . . . . . 操作キーパネル
- 11 . . . . . 検知器駆動回路
- 12, 12' . . . 最適条件設定キー
- 31 . . . . . 干渉分光器
- 36 . . . . . 一次元フォトダイオードアレイ検知器
- 37 . . . . . イメージ増強管部
- 38 . . . . . 一次元フォトダイオードアレイ検知部
- 39 . . . . . 高圧電源

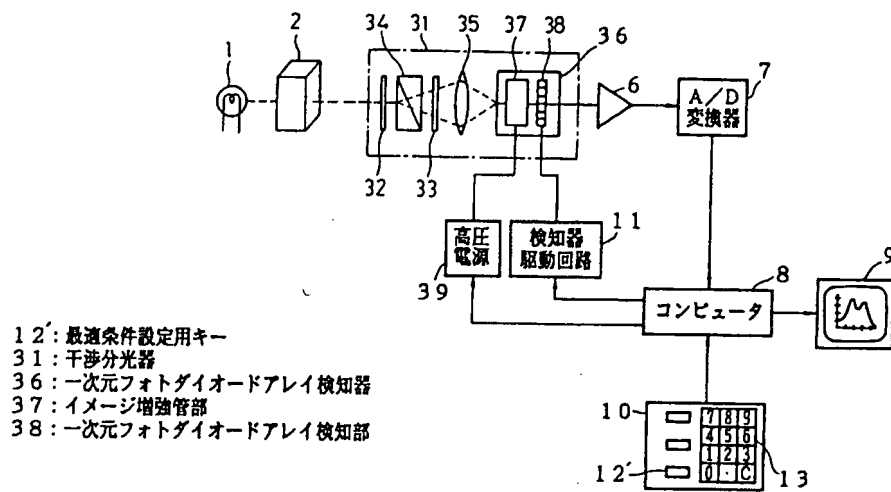
出願人 株式会社 日立製作所

代理人 弁理士 春日 謹

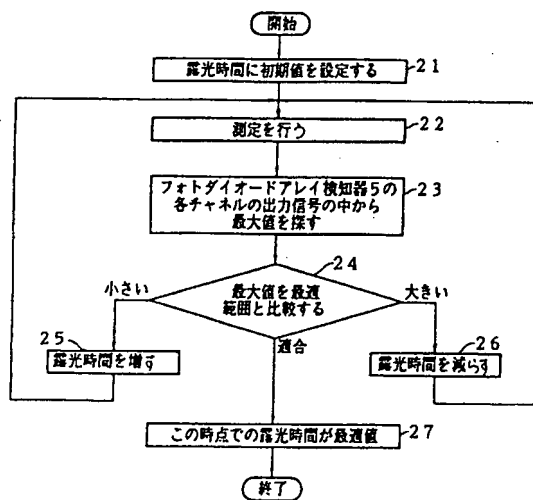
第1図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

